

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 75 34895

(54) **Plastisol d'un polymère organique et d'un plastifiant.**

(51) **Classification internationale (Int. Cl.²). C 08 L 33/10, 25/14.**

(22) **Date de dépôt 14 novembre 1975, à 16 h 23 mn.**

(33) (32) (31) **Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le 15 novembre 1974, n. P 24 54 235.6 et demande de brevet additionnel déposée le 3 juillet 1975, n. P 25 29 732.9 au nom de la demanderesse.***

(41) **Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 24 du 11-6-1976.**

(71) **Déposant : Société dite : TEROSON G.M.B.H., résidant en République Fédérale d'Allemagne.**

(72) **Invention de :**

(73) **Titulaire : *Idem* (71)**

(74) **Mandataire : Cabinet Beau de Loménie, Ingénieurs-Conseils, 55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.**

La présente invention concerne de nouveaux plastisols à base de polymères acryliques et de plastifiants organiques.

Par plastisols, on entend en général des dispersions qui sont formées par des polymères organiques dans des plastifiants et qui sont gélifiées par chauffage jusqu'à une température élevée. Les plastisols actuellement courants comprennent en général du poly(chlorure de vinyle) pulvérisés en dispersion dans un plastifiant liquide compatible formant une pâte. Les plastisols de poly(chlorure de vinyle) sont utilisés à des fins très diverses et en particulier comme compositions d'étanchéité, comme revêtements anticorrosifs pour les métaux, comme compositions d'imprégnation et d'enduction pour les matières textiles, comme isolants de câbles, etc.

Toutefois, la production et l'utilisation des plastisols de poly(chlorure de vinyle) suscitent différentes graves difficultés. En fait, la production même du poly(chlorure de vinyle) est une source d'inconvénients parce que le chlorure de vinyle peut être une menace pour la santé du personnel travaillant au voisinage. Récemment, de nombreuses usines de poly(chlorure de vinyle) ont été fermées pour cette raison. Le monomère résiduel du poly(chlorure de vinyle) pourrait être dangereux pour le personnel pendant la fabrication et peut-être même pour le consommateur au cas où le plastigel viendrait au contact d'aliments.

Un inconvénient des plastisols de poly(chlorure de vinyle) est que ce polymère est sensible tant à la chaleur qu'à la lumière et tend à dégager du chlorure d'hydrogène. Le dégagement de chlorure d'hydrogène est un inconvénient particulièrement grave, parce que lors de son utilisation le plastisol doit être chauffé à une température élevée et que le chlorure d'hydrogène libéré dans ces conditions est corrosif et attaque, par exemple, les substrats métalliques. Différentes tentatives ont déjà visé à empêcher cette décomposition thermique par addition de stabilisants à la chaleur, mais ces composés sont fréquemment toxiques et ne peuvent donc être utilisés dans les plastisols qui viennent au contact des aliments. Ces différents inconvénients sont encore accentués par le fait que dans certains cas particuliers les plastisols de poly(chlorure de vinyle) exigent, en vue d'un temps de gélification fort bref, une température de cuisson relativement élevée qui augmente davantage encore le risque de décomposition du polymère.

La présente invention vis à la mise au point de nouveaux plastisols qui aient également les excellentes propriétés de mise en oeuvre et de fabrication des plastisols de poly(chlorure de vinyle), mais qui soient gélifiés à des températures plus basses et qui soient aussi exempts de chlore empêchant ainsi un dégagement de chlore ou de chlorure d'hydrogène. La Demanderesse a découvert avec surprise que la difficulté peut être résolue au moyen de polymères acryliques particuliers utilisés et mis en oeuvre avec des plastifiants pour la production de ces plastisols.

L'invention a pour objet un plastisol comprenant 100 parties en poids de particules solides d'un polymère organique (a) en dispersion dans 30 à 1.000 parties en poids d'un constituant organique liquide (b) qui sert de plastifiant compatible pour le polymère organique et en forme une dispersion visqueuse ayant l'aspect d'un liquide ou d'une pâte, qui est caractérisé en ce que le polymère organique consiste en substance en unités dérivant,

- (i) d'un ou plusieurs composés choisis parmi l'acrylate de t-butyle, les méthacrylates d'alkyle à radicaux alkyle en C_1-C_4 et le méthacrylate de cyclohexyle, ou
- (ii) d'un ou plusieurs des monomères ci-dessus et d'un ou de plusieurs comonomères choisis parmi les méthacrylates d'alcools aliphatiques en C_2-C_{10} , les acrylates d'alcools aliphatiques en C_1-C_{10} , le styrène et l' α -méthylstyrène, et le polymère a une température de transition vitreuse de plus de $35^{\circ}C$ et un degré de polymérisation moyen de plus de 400, les particules du polymère dans le plastisol ayant une granulométrie de 0,1 à 500 microns. La granulométrie moyenne du polymère est de préférence augmentée en proportion de l'abaissement de sa température de transition vitreuse T_v . Cette température de transition vitreuse est de préférence supérieure à $60^{\circ}C$.

Pour conduire à d'utiles résultats, le degré de polymérisation du polymère doit être d'au moins environ 400. Avantagusement, ce degré de polymérisation est de 400 à 20.000, le poids moléculaire moyen étant ainsi d'environ 40.000 à 2.000.000.

Le polymère préféré consiste en substance uniquement en unités d'une seule espèce dérivant de l'acrylate de t-butyle ou du méthacrylate de méthyle, d'éthyle, de n-propyle, d'isopropyle, de n-butyle, de s-butyle, ou de t-butyle, ou bien du méthacrylate de cyclohexyle, c'est-à-dire est essentiellement un homopolymère. Le méthacrylate de méthyle est préféré. L'acrylate

u méthacrylate d'alcool choisi comm comonomèr dériv d préfé-
 rence d'un alkanol, c' st-à-dir d'un alcool saturé non substitué,
 et les monomères de type (i) sont généralement prépondérants par
 rapport à ceux de type (ii). Les copolymères préférés sont ceux
 5 dans lesquels l'un des monomères est le méthacrylate de méthyle
 et forme au moins 40% et de préférence au moins 50% du poids de
 l'ensemble des unités monomères, tandis que l'autre monomère est
 un méthacrylate d'alkyle à radical alkyle en C_2-C_4 et spécialement
 le méthacrylate de n-butyle ou un acrylate d'alkyle à radical al-
 10 kyle en C_1-C_4 .

Toutefois, dans le cadre de l'invention, seuls peuvent
 être utilisés les copolymères qui ont des tempéra-
 tures de transition vitreuse ou de solidification de plus d'envi-
 ron $35^\circ C$. La température de transition vitreuse T_v d'un copolymè-
 15 re particulier peut être calculée à priori au moyen de la formule
 de Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc., volume 1, 123 (1956)),

$$\frac{1}{T_{Co}} = \frac{W_1}{T_1} + \frac{W_2}{T_2} + \dots + \frac{W_n}{T_n}$$

20 où les symboles ont les significations suivantes :

W_1 = fraction pondérale de monomère 1

W_2 = fraction pondérale de monomère 2

T_1 = température de transition vitreuse du monomère 1 polymérisé,
 en $^\circ K$

25 T_2 = température de transition vitreuse du monomère 2 polymérisé,
 en $^\circ K$

T_{Co} = température de transition vitreuse du copolymère, en $^\circ K$.

La granulométrie moyenne du polymère doit être d'environ
 0,1 à 500 microns et est de préférence de 0,3 à 200 microns. Lors-
 30 que la granulométrie est trop grossière, le plastisol n'a pas une
 cohésion interne convenable et la gélification du polymère n'est
 pas complète. Si la granulométrie est trop fine, la stabilité à
 l'entreposage n'est pas satisfaisante, c'est-à-dire que la gélifi-
 cation a lieu même lorsque le polymère est entreposé.

35 Comme expliqué plus en détail ci-après, il existe dans un
 plastisol une relation entre la granulométrie moyenne du polymère
 utilisé et la température de transition vitreuse T_v . Le diagramme
 porte en ordonnées le logarithme de la granulométrie moyenne, en
 microns, (log) et en abscisses la température de transition vitreu-
 40 se, (T_v), en $^\circ C$. Ce diagramme indique les limites pour la produc-

tion d plastisols à partir de polymères méthacryliques, en fonction de la granulométrie et de la température de transition vitreuse du polymère. Les polymères convenant le mieux pour les plastisols conformes à l'invention tombent sensiblement dans un triangle délimité par les deux axes de coordonnées et par la ligne réunissant la granulométrie minimale et la température de transition vitreuse minimale. On peut observer aussi qu'à mesure que la température de transition vitreuse du polymère s'élève, sa granulométrie peut devenir plus fine. Toutefois, les polymères à grains extrêmement fins et basse température de transition vitreuse ne conviennent pas.

Il est possible aussi d'utiliser suivant l'invention deux polymères qui diffèrent par la granulométrie moyenne. Au moyen d'un mélange d'un polymère à grains fins et d'un polymère à grains grossiers, il est possible d'imposer entre certaines limites les propriétés d'écoulement et les critères auxquels doit satisfaire le plastifiant. (voir, par exemple, le brevet allemand n° 934.498).

Les polymères acryliques obtenus par polymérisation tant en suspension qu'en émulsion conviennent pour les plastisols de l'invention. La granulométrie désirée peut être imposée par la vitesse d'agitation dans le cas de la polymérisation en suspension, et par la quantité et la nature de l'émulsionnant, dans le cas de la polymérisation en émulsion. La granulométrie du polymère est appréciée de la manière habituelle, par exemple au moyen d'un compteur de Coulter.

De préférence, la quantité de plastifiant est de 65 à 800 parties en poids pour 100 parties en poids de polymère.

Le plastifiant doit évidemment être parfaitement compatible avec le polymère acrylique choisi. Un critère simple et utile de compatibilité est qu'au moins 8 jours après la gélification du plastisol, le plastifiant n'est pas exsudé et la surface du plastisol est parfaitement sèche et non poisseuse. Il est évident que la compatibilité dépend de la nature du polymère acrylique et de celle du plastifiant. Par exemple, le phtalate de dibutyle ne convient pas comme plastifiant du poly(méthacrylate de méthyle) par manque de compatibilité. Toutefois, le même plastifiant convient pour des copolymères de méthacrylate de méthyle contenant environ 5 à 25% de méthacrylate de butyle.

Un autre critère important pour le choix d'un plastifiant convenable est la stabilité à l'entreposage du plastisol.

Cett grandeur peut être définie quantitativement par l'indice viscosimétriqu ,sur la base, par exemple, d'un mélange 1:1 de polymère et de plastifiant, au moyen de la relation suivante :

$$V_{8/0} = \frac{\eta_{8j}}{\eta_0}$$

où $V_{8/0}$ représente l'indice viscosimétrique, η_0 est la viscosité initiale du plastisol et η_{8j} est la viscosité du plastisol après 8 jours d'entreposage.

- 10 La viscosité est déterminée de la manière classique, par exemple avec un viscosimètre rotatif (Drage). D'après la définition ci-dessus, l'indice viscosimétrique doit être inférieur à 3,0 pour les plastifiants utiles aux fins de l'invention, c'est-à-dire que la viscosité ne peut pas augmenter de plus de 15 trois fois dans un délai de 8 jours. Un tel plastisol n'a pas encore nécessairement une stabilité adéquate, mais il est facile d'y porter remède, par exemple par augmentation de la teneur en plastifiant ou incorporation de charges ou autres additifs.

- Le choix du plastifiant le plus convenable peut être expliqué aussi à l'aide du dessin annexé. Dans le triangle XYZ, 20 comprenant les polymères acryliques appropriés, il existe pour chaque plastifiant utile un triangle plus petit dans lequel on trouve les polymères acryliques qui peuvent être combinés à un plastifiant particulier pour donner un plastisol convenable. Les 25 zones pour les divers plastifiants sont délimitées à gauche par la compatibilité avec le polymère et vers le haut (hypoténuse) par l'indice de viscosité (stabilité à l'entreposage). Quelques expériences simples permettent de préciser ces limites pour chaque plastifiant. Par exemple, le dessin indique les zones GYH, DEF 30 et ABC pour le phtalate de diméthoxyéthyle (PDME), pour le phtalate de dibutyle (PDB) et pour le phtalate de dioctyle (PDO).

- Les plastifiants comprenant au moins deux cycles aromati- ques et/ou deux radicaux éther dans la molécule se sont révélés particulièrement utiles pour les homopolymères du méthacrylate de 35 méthyle. Le premier groupe comprend, par exemple, le phtalate de butyle et de benzyle, le dibenzyltoluène, le phtalate de dibenzyle, le phosphate de diphényle et d'octyle, le phosphate de triphényle, le phosphate de tricrésyle, le benzoate de dibenzyle et l'éther diphénylique. Le second groupe comprend, entre autres, le 40 phtalate de diméthoxyéthyle, le phtalate de diéthoxyéthyle, le

phtalate de dibutoxyéthyle et le glycolate de méthylphtalyléthyle. Les deux critères sont satisfaits par le dibenzoat du diéthylène-glycol et le dibenzoate de dipropylèneglycol. Un autre plastifiant préféré est le citrate de tributylacétyle.

- 5 Avec les copolymères méthacryliques, la compatibilité à l'égard des plastifiants augmente généralement, mais souvent l'indice viscosimétrique est supérieur à 3,0, c'est-à-dire que la stabilité est inadéquate. Par exemple, avec un copolymère de 15% de méthacrylate de n-butyle et de 85% de méthacrylate de méthyle en
10 une granulométrie moyenne de 100 microns, le phtalate de dibutyle, le phtalate de diisobutyle et le phtalate de diamyle conviennent aussi, en plus des plastifiants déjà indiqués. Toutefois, pour les polymères dont la granulométrie tombe à 2 microns, l'indice de viscosité pour la plupart des plastifiants indiqués excède 3,0.
15 Néanmoins, le phosphate de tricrésyle et le dibenzyltoluène restent des plastifiants convenables.

- Les plastifiants habituels, comme le phtalate de dioctyle, le phtalate de dinonyle et différents autres exigent une teneur encore plus élevée en comonomère dans le copolymère pour que
20 la compatibilité soit adéquate.

- Dans le cas d'un copolymère ayant une granulométrie moyenne de 50 microns et consistant en 50 parties en poids de méthacrylate de butyle et en 50 parties en poids de méthacrylate de méthyle, même si la compatibilité nécessaire existe, il est impos-
25 sible d'arriver à une stabilité à l'entreposage adéquate avec la plupart des plastifiants ci-dessus. Toutefois, le phtalate de dioctyle, le phtalate de dinonyle, le phtalate de didécyle, le phtalate de butyle et de cyclohexyle et divers autres restent des plastifiants convenables dans de telles circonstances. Ainsi, à
30 mesure que la teneur en comonomère du polymère augmente, la longueur des radicaux aliphatiques du phtalate peut s'accroître. Les plastifiants purement aliphatiques, comme les adipates et sébaçates, ne conviennent pas, mais il est alors possible de prendre les hydrocarbures aromatiques à radicaux aliphatiques qui ont un point
35 d'ébullition supérieur. Par exemple, le produit vendu sous le nom de Ingralur 839 (mélange d'hydrocarbures contenant plus de 40% d'hydrocarbures aromatiques de la Société Fuchs Company à Mannheim) s'est révélé convenable pour ces derniers copolymères. Dans le cas d'une teneur en comonomère de 70% avec le méthacrylate de bu-
40 tyle, les particules doivent être fort grossières, mais les phta-

lat s n convienn nt pas en raison d'un médiocr stabilité d
cons rvation. Les plastifiants t ls que ceux v ndus sous l nom
de Ingralur 839 ou de polymérois (hydrocarbures naphténiqes de
la Société Shell), outre le mellitate de tris(éthylhexyle) et les
5 huiles aromatiques à haut point d'ébullition restent convenables.

De nombreux plastifiants qui ont une bonne stabilité
d'entreposage, mais une médiocre compatibilité avec les polymères
choisis se trouvent donc impropres à la préparation des plastisols,
mais peuvent dans certaines circonstances être utilisés comme di-
10 luants qui remplacent jusqu'à environ 25% du poids du plastifiant
principal. Ces diluants sont en particulier les plastifiants qui,
pris isolément, ne sont compatibles que lorsque la teneur en como-
nomère est élevée.

Enfin, il est possible aussi d'utiliser les plastifiants
15 dits polymères lorsqu'ils sont compatibles avec le polymère acry-
lique choisi en particulier. Dans ce domaine, la viscosité du
plastisol dépend sensiblement de la viscosité du plastifiant poly-
mère, qui est toujours sensiblement plus élevée que celle d'un
plastifiant monomère. Des plastifiants polymères appropriés sont,
20 par exemple, les polyesters ortho-phthaliques et para-phthaliques.

Lorsque différents plastifiants peuvent être utilisés
pour la mise en composition d'un plastisol au départ d'un polymère
ou copolymère acrylique déterminé, le choix du plastifiant dépend
finalement de l'application envisagée pour le plastisol. Ainsi,
25 le poly(méthacrylate de méthyle) peut être utilisé avec avantage
avec le citrate de tributyle acétylé pour les applications dans
les industries alimentaires (joints de récipients), alors que d'au-
tres plastifiants admissibles du point de vue industriel ne con-
viendraient pas à cette fin.

En plus des polymères acryliques et plastifiants, les
30 plastisols conformes à l'invention peuvent contenir jusqu'à 700
et de préférence jusqu'à 400 parties en poids de charges inertes
pour 100 parties en poids de polymère. Les charges servent prin-
cipalement à augmenter la viscosité et à améliorer la résistance à
35 l'abrasion. Elles permettent aussi des économies sur les coûts de
fabrication. Les charges appropriées sont notamment les craies
qui peuvent être, par exemple, broyées, précipitées ou enrobées,
la barytine, le kaolin, les silices hautement dispersées, le talc,
la bentonite, la poudre de verre, le sable, l'oxyde ou l'hydroxyde
40 d'aluminium, le trioxyde d'antimoine, le dioxyde de titane, le

noir d carbone, des savons métalliques tels que le stéarate de zinc ou de calcium, colorants, pigments et inhibiteurs de corrosion pouvant être ajoutés aussi aux plastisols.

En outre, les plastisols peuvent contenir des additifs classiques, par exemple des agents régulateurs de la viscosité, comme des émulsionnants et silicones, outre des stabilisants à l'oxydation, à la lumière et à la chaleur, de même que des époxydes émollients. Il est possible aussi d'ajouter des porophores, par exemple des composés azoïques qui se décomposent à la gélification et donnent un plastigel expansé.

Il est enfin particulièrement important d'assurer l'adhérence des plastisols conformes à l'invention au substrat traité, par exemple à l'acier (graissé, dégraissé, phosphaté, enduit d'une couche de fond), à l'aluminium, aux matières textiles, aux papiers, etc. A cette fin, il est possible d'utiliser des promoteurs d'adhérence convenables, comme le diméthacrylate du diéthylèneglycol, le triméthacrylate du triméthylolpropane, en combinaison avec des peroxydes qui se décomposent à la température de gélification et amorcent la polymérisation radicalaire de l'adhésif.

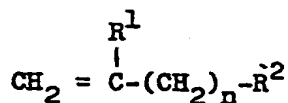
Les résines solides ou liquides de phénols ou de résorcinnols à faible teneur en formaldéhyde conviennent aussi. Il est possible de même d'utiliser des résines époxydes avec des durcisseurs thermoréactifs, comme l'acétoguanamine ou le dicyanodiamide, outre les aminosilanes. La teneur en promoteur d'adhérence peut être de 0,1 à 50 parties et de préférence de 1 à 5 parties pour 100 parties de polymère, sur base pondérale.

L'adhérence peut aussi être améliorée par copolymérisation d'une quantité faible (sur la base du polymère et du copolymère) d'un monomère acrylique ou méthacrylique comprenant des radicaux fonctionnels libres ou d'un ou plusieurs monomères copolymérisables comprenant un radical hétérocyclique dont le cycle comprend au moins 1 atome d'azote avec le polymère acrylique ou méthacrylique. La proportion de ces comonomères s'élève en général jusqu'à environ 3% en poids. Les monomères acryliques et/ou méthacryliques portant des radicaux carboxyle, hydroxyle, époxyde ou amino libres conviennent spécialement. En particulier, il est ainsi possible d'utiliser de l'acide acrylique ou méthacrylique libre, de même que l'un de leurs esters formés avec un hydroxyalcool, époxyalcool ou aminoalcool aliphatique inférieur.

D'excellentes propriétés d'adhérence sont conférées lors-

qu'il s'agit de monomères du polymère sont copolymérisés avec de faibles quantités de certains composés hétérocycliques. Il est préférable d'utiliser comme comonomère pour la copolymérisation un composé vinylique hétérocyclique de formule générale :

5



où n représente 0 ou 1, R^1 représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle linéaire ou ramifié de 1 à 4 atomes de carbone ou bien un radical phényle, et R^2 représente un radical $-\text{COOR}^3$, $-\text{COR}^3$ ou $-\text{R}^3$, R^3 représentant un radical hétérocyclique comprenant un ou plusieurs cycles et au moins un atome d'azote dans le cycle.

De préférence, la quantité de composé hétérocyclique est d'environ 0,1 à 3% et plus avantageusement de 0,2 à 3% en poids, sur la base du polymère et/ou du copolymère ou du ou des monomères à polymériser, parce qu'une quantité de cet intervalle conduit à d'excellents résultats. Toutefois, la quantité peut être éventuellement augmentée, par exemple jusqu'à environ 5% et dans certains cas spéciaux, même jusqu'à 10%, sur base pondérale.

Des monomères convenables sont, par exemple, les composés N-vinyls ou C-vinyls ou bien N-allyls ou C-allyls de l'imidazole, de l'imidazoline, de l'imidazolidine, du benzimidazole, du triazole, du pyrrole, du pyrazole, de l'oxazole, de la pyridine, de la chinoléine, de la diazine et de divers autres composés hétérocycliques dont le système cyclique comprend au moins un atome d'azote. Le N-vinylimidazole est particulièrement préféré. En outre, les éthers vinyliques et allyliques et les esters acryliques ou méthacryliques des composés hétérocycliques sont utiles aussi.

Les propriétés d'adhérence des plastisols peuvent être davantage améliorées par addition d'agents de réticulation supplémentaires qui réagissent avec le radical hétérocyclique du monomère copolymérisé. Les résines époxydes se sont révélées appropriées et en dehors des résines époxydes de type industriel, il est possible également d'utiliser un polymère qui, conformément à l'invention, a été copolymérisé avec une faible quantité d'un monomère acrylique ou méthacrylique à radicaux époxyde. En outre, les acides carboxyliques polybasiques, comme l'acide benzène tricarboxylique, l'acide adipique, l'acide maléique et l'acide itaconique, se sont ré-

vélés conv nabl s et améliorent davantage les propriétés d'adhérence.

La préparation des plastisols conformes à l'invention peut être exécutée aussi par mélange de deux polymères acryliques ou méthacryliques ou davantage qui satisfont aux critères de l'invention. Par exemple, un homopolymère de méthacrylate de méthyle peut être mélangé avec un copolymère de méthacrylate de méthyle ou avec un copolymère qui a été en outre modifié par copolymérisation avec un composé hétérocyclique. Ce mode opératoire permet d'obtenir des propriétés rhéologiques particulièrement favorables.

Il est possible également de mélanger les copolymères contenant des radicaux qui réagissent les uns avec les autres. La combinaison décrite ci-dessus de copolymères à radicaux époxyde et de copolymères à radicaux hétérocycliques est un exemple de ce mode opératoire.

Les plastisols conformes à l'invention peuvent être travaillés de la manière classique suivant leur viscosité, par exemple au flotteur, au pinceau, au pistolet, à l'atomiseur pneumatique, ou bien par pulvérisation sous haute pression sans air, par raclage, par calandrage, par coulée ou par immersion.

Enfin, pour la formation des plastigels, les plastisols doivent être gélifiés. A cette fin, des températures d'environ 70 à 240°C sont à choisir d'après la composition du plastisol et les conditions de travail particulières. Le temps de gélification nécessaire est de 2 minutes à 2 heures. Le chauffage requis peut être effectué, par exemple, au moyen d'air chaud ou de tuyaux métalliques, par exposition au rayonnement infrarouge ou à une émission de haute fréquence, etc.

Les plastisols conformes à l'invention sont spécialement utiles comme inhibiteurs d'abrasion et de corrosion pour les tôles métalliques, par exemple pour la protection de la partie inférieure du châssis des automobiles, camions et autobus. Ces plastisols conviennent aussi comme agents d'étanchéité pour l'uniformité des systèmes liants, comme adhésifs pour les métaux, comme agents de revêtement, comme compositions pour le soudage par points, comme pâtes à expanser, comme agents d'étanchéité pour tôles soudées par points et pour tôles assemblées avec doubles brides. Ils conviennent aussi pour l'imprégnation et l'enduction des matières textiles et substrats analogues, par exemple les bâches, le cuir artificiel, les tapis, les revers de tapis, les matières d'emballage,

- les courroies de transmission et les courroies de transport. L'application par immersion permet d'obtenir des corps creux, gants, chaussures, doigts, etc. Ces plastisols conviennent aussi pour confectionner les joints des bouchages de bouteilles et des
- 5 sertissures pliées, comme joints en matière plastique pour les filtres à huile et à eau, pour la fabrication par extrusion ou moulage par injection de pièces très élastiques, comme des galons d'étanchéité et cordes d'emballage, des plateaux et pièces diverses, de même que pour le laminage des feuillards et clinquants.
- 10 Après incorporation de plastifiants et d'additifs convenables, le plastisol conforme à l'invention se prête aussi à l'emballage des denrées alimentaires du fait que le méthacrylate de méthyle ne suscite aucune objection.

- L'invention est davantage illustrée par les exemples suivants dans lesquels les parties sont données sur base pondérale, sauf indication contraire.
- 15

EXEMPLES 1 A 15.-

- Le tableau I donne les résultats de 15 exemples. Dans les exemples 1, 2, 7, 11 et 12, le plastifiant ne convient pas
- 20 pour ce polymère en raison d'un manque de compatibilité. Dans les exemples 5, 9, 13 et 14, l'indice viscosimétrique excède 3,0 pour les plastifiants indiqués, de sorte que ces compositions ne conviennent pas davantage. Toutefois, on obtient d'excellents résultats avec des compositions de polymère et de plastifiant des exemples 3, 4, 6, 8, 10 et 15 dont le plastifiant satisfait aux deux
- 25 critères, c'est-à-dire est complètement compatible avec le polymère et conduit à un indice viscosimétrique $V_{8/0}$ de moins de 3,0.

Dans le tableau qui suit :

- MAB = méthacrylate de n-butyle
- 30 PDO = phtalate de dioctyle
- PMAM = poly(méthacrylate de méthyle)
- PDIB = phtalate de diisobutyle
- PTC = phtalate de tricrésyle
- BDPG = dibenzoate de dipropylèneglycol
- 35 DBT = dibenzyltoluène
- ADO = adipate de dioctyle
- MTEH = mellitate de tris(éthylhexyle)
- MAM = méthacrylate de méthyle.

TABLEAU I

Exem- ple	Polymère parties en poids	T _v , °C	Granu- lomé- trie, μ	Plasti- fiant (b)	Compatibi- lité	Viscosité, en centi- poises		V _{8/0}	Elasticité
						Immédiate	à 8 jours		
1	50 PMAM	105	30	50 PDO	mauvaise	910	990	1,09	bonne
2	"	"	"	50 PDIB	modérée	720	1.180	1,64	bonne
3	"	"	"	50 PTC	bonne	2.630	3.070	1,17	très bonne
4	"	"	"	50 BDPG	bonne	3.450	3.770	1,01	très bonne
5	50 MAM/ MAB 85/15	89	2	50 PDIB	bonne	2.900	solide	∞	bonne
6	"	"	"	50 PTC	bonne	9.050	21.000	2,32	très bonne
7	"	"	"	50 PDO	modérée	4.850	7.300	1,51	bonne
8	"	"	"	50 DBT	bonne	2.870	6.850	2,39	très bonne
9	50 MAM/ MAB 50/50	56	50	50 PDIB	bonne	8.200	solide		très bonne
10	"	"	"	50 PDO	bonne	15.900	35.000	2,20	très bonne
11	"	"	"	50 ADO	modérée	1.150	2.400	2,09	bonne
12	"	"	"	50 MTEH	modérée	13.600	13.400	0,98	dure, élastique
13	50 MAM/ MAB 30/70	40	240	50 PDIB	bonne	5.250	solide	∞	légère, poisseuse
14	"	"	"	50 PDO	bonne	32.750	solide	∞	très bonne
15	"	"	"	50 MTEH	bonne	18.100	14.000	0,77	bonne

EXEMPLE 16.-

Au moyen d'un agitateur, on homogénéise le mélange suivant, puis on l'applique à la racle sur une tôle d'acier dégraissée:

- 5 30 parties de poly(méthacrylate de méthyle) de 30 microns
 30 parties de phtalate de butyle et de benzyle
 36 parties de craie
 3 parties de diméthacrylate de triéthylèneglycol
 0,3 partie de perbenzoate de t-butyle.

- 10 Par gélification de ce mélange pendant 20 minutes à 170°C, on obtient une pellicule tenace et bien adhérente ayant de bonnes propriétés de protection contre la corrosion.

EXEMPLE 17.-

On utilise le mélange suivant :

- 15 30 parties de copolymère de méthacrylate de méthyle et
 de méthacrylate de butyle 50/50 (50 microns)
 30 parties de phtalate de dinonyl
 40 parties de craie
 5 parties de résine de résorcinol (Rousselot RH 74-01).

- 20 On essaie le mélange comme adhésif pour les métaux en le gélifiant à 170°C entre deux tôles (a) d'acier et (b) d'aluminium. A l'essai d'arrachement ultérieur, on constate une résistance à la traction de 52 kg/cm² pour l'acier et de 42 kg/cm² pour l'aluminium (région collée de 5 cm² avec épaisseur d'adhésif de 0,3 mm).
- 25 Toutefois, en remplaçant le copolymère d'une granulométrie de 50 microns par un copolymère d'une granulométrie moyenne de 500 microns, on n'atteint plus qu'une résistance à l'arrachement de 3 kg/cm².

EXEMPLE 18.-

- 30 On utilise le mélange suivant :
 24 parties de copolymère de méthacrylate de méthyle et
 de méthacrylate de butyle 85/15 (2 microns)
 33 parties de dibenzyltoluène
 40 parties de craie
 3 parties d'azodicarbonamide.

- 35 En gélifiant ce mélange pendant 15 minutes à 170°C, on obtient une matière expansée solide, très élastique dont le degré d'expansion est de 100%.

EXEMPLE 19.-

- 40 On utilise le mélange suivant :

20 parties de poly(méthacrylate de méthyle) (à 100%)
(30 microns)

30 parties de phtalate de butyle et de benzyle

45 parties de craie

5 5 parties de résine de résorcinol (Rousselot RH 74-01).

Ce mélange très visqueux convient comme composition d'étanchéité pour les joints soudés entre métaux dans la construction des automobiles et des armoires frigorifiques. Après 15 minutes de cuisson à 180°C, le mélange adhère bien à la surface de l'acier poli et peut être peint convenablement.

EXEMPLE 20.-

Au moyen d'un plastifiant polymère, qui est une résine urée-formaldéhyde vendue sous le nom de Plastigen, on obtient pour un rapport du polymère au plastifiant de 1:1, les mélanges de comparaison ayant les propriétés suivantes.

TABLEAU II

	Polymère	Granulométrie, μ	Viscosité, en centipoises		Compatibilité	Elasticité
			Immédiate	A 8 jours		
20	PMAM 100%	30	22.000	16.000	bonne	dure
	Polymère 85/15 MAM/MAB	2	163.000	218.000	bonne	dure, tenace
25	Polymère 50/50 MAM/MAB	60	23.250	22.250	bonne	élastique

EXEMPLE 21.- (Exemple de comparaison)

Le tableau III ci-après permet de comparer la stabilité thermique d'un plastisol acrylique à celle d'un plastisol de poly(chlorure de vinyle) au cours d'un cycle de cuisson de 30 minutes à 150°C.

TABLEAU III

		<u>1</u>	<u>2</u>
	Poly(chlorure de vinyle) produit en émulsion coefficient K de 74 (2 microns)	20	
5	Poly(méthacrylate de méthyle) (30 microns)		20
	Craie	45	45
	Phtalate de butyle et de benzyle	35	35
	Viscosité, en centipoises, immédiate	36.000	52.500
10	à 10 jours	21.000	18.000
	$V_{10/0}$	0,58	0,34
	Elasticité à froid, -40°C	++	++
	Altération de coloration à 14 jours { à 120°C	faible	faible
	{ à 150°C	noir	faible
15	Abrasion mm(mimute) après 15 jours de conservation { à la température ambiante	0,016	0,045
	{ à 120°C	0,039	0,390
	{ à 150°C	1,280	0,220

Le tableau montre donc qu'après 14 jours à 150°C, le plastigel de poly(chlorure de vinyle) a subi une altération de coloration complète (décomposition complète) et que l'indice d'abrasion mesuré dans l'appareil de sablage alimenté en corundum plutôt qu'en sable est multiplié par 80 dans le cas du polymère vinylique, alors que l'indice d'abrasion du plastigel acrylique, bien que n'étant initialement pas spécialement bon, n'est multiplié que par un maximum de 5.

EXEMPLE 22.- (Exemple de comparaison)

On compare les mélanges ci-après :

- A 25 parties de poly(chlorure de vinyle), de type pâte, polymérisé en émulsion, coefficient K 74, 2 microns
- 30 40 parties de craie
- 5 parties d'oxyde de fer magnétique
- 27 parties de phtalate de dioctyle
- 3 parties de diméthacrylate du triéthylèneglycol
- 0,3 partie de perbonzoate de t-butyle
- 35 B 25 parties de copolymère de méthacrylate de méthyle et de méthacrylate de butyle 50/50 (50 microns) remplaçant le poly(chlorure de vinyle)
- autres constituants comme ci-dessus

en les appliquant entre deux tôles d'acier qu'on fait chevaucher,

40 puis en assemblant les tôles par soudage par points, ce qui permet

d constater dans le cas du poly(chlorure de vinyle) une décomposition avec dégagement de chlorure d'hydrogène et une importante corrosion après exposition à l'air à l'endroit où le poly(chlorure de vinyle) a été décomposé. Le plastisol méthacrylique ne donne
5 lieu à aucune observation de ce genre.

EXEMPLE 23.- (Comparaison)

On gélifie les quatre plastisols ci-après :

- a) 60 parties de poly(chlorure de vinyle)
(comme dans l'exemple 22)
- 10 40 parties de phtalate de dioctyle
- b) 60 parties de poly(chlorure de vinyle)
(comme dans l'exemple 22)
- 40 parties de phtalate de dibutyle
- c) 60 parties de copolymère 50/50 de méthacrylate de méthyle
15 et de méthacrylate de butyle (50 microns)
- 40 parties de phtalate de dioctyle
- d) 60 parties de poly(méthacrylate de méthyle)(30 microns)
- 40 parties de phtalate de dibutyle

pendant 10 minutes à 200°C pour obtenir par gélification une pel-
20 licule transparente, mais dont la coloration vire toujours du jaune au brun dans le cas du poly(chlorure de vinyle), alors que le polymère acrylique reste incolore.

EXEMPLE 24.- (Comparaison)

En gélifiant les mélanges ci-après :

- 25 a) 30 parties de poly(chlorure de vinyle)
(comme dans l'exemple 22)
- 30 parties de phtalate de dioctyle
- 20 parties de craie
- 20 parties de barytine
- 30 b) 30 parties de copolymère de méthacrylate de méthyle et
de méthacrylate de butyle 85/15 (2 microns) rempla-
çant le poly(chlorure de vinyle)
- les mêmes constituants qu'en a)

pendant 30 minutes à 70°C, on obtient dans le cas a) une substance
35 grumeleuse et dans le cas b) une pellicule tenace et solide.

EXEMPLES 25 A 28.-

Pour la préparation des plastisols ci-après, on utilise dans chaque cas un copolymère qui comprend 1% d'un monomère méthacrylique à radicaux fonctionnels incorporé par polymérisation.

40 On essaie les plastisols résultants pour apprécier

Les propriétés d'adhérence en opérant comme dans l'exemple 17.
Les résultats rassemblés au tableau IV montrent que les adhérences sont excellentes.

TABLEAU IV

Exemple	Polymère, parties en poids	Plastifiant, parties en poids	Charge, parties en poids	Adhérence, kg/cm ²	Substrat
25	50 copolymère 84:15:1 méthacrylate de méthyle/méthacrylate de butyle/acide méthacrylique	50 dibenzyltoluène	-	25	tôle dégraissée
26	20 copolymère 84:15:1 méthacrylate de méthyle/méthacrylate de butyle/acide méthacrylique	45 dibenzyltoluène	35 craie	4,2	tôle portant une couche de fond
27	50 copolymère 84:15:1 méthacrylate de méthyle/méthacrylate de butyle/méthacrylate de glycidyle	50 dibenzyltoluène	-	7,2	tôle non traitée
28	50 copolymère 84:15:1 méthacrylate de méthyle/méthacrylate de butyle/méthacrylate de diméthylaminoéthyle	50 dibenzyltoluène	-	pellicule impossible à arracher	tôle adoucie

EXEMPLE 29.-

(a) On prépare un plastisol au moyen de 50 parties en poids d'un copolymère de méthacrylate de méthyle et de méthacrylate de n-butyle 85:15 d'une granulométrie d'environ 2 microns et de 50 parties de dibenzyltoluène.

On essaie le plastisol comme adhésif pour assemblage métall sur métal en l'appliquant sur deux tôles dégraissées (surface collée de 5 cm² et d'une épaisseur de la couche de 0,3 mm) et en effectuant la gélification pendant 30 minutes à 180°C. A l'essai d'arrachement ultérieur (vitesse d'arrachement 100 mm par minute), on ne peut déterminer l'adhérence.

(b) On répète l'opération en prenant 50 parties en poids d'un terpolymère comprenant 1 partie en poids de N-vinylimidazole copolymérisé (méthacrylate de méthyle/méthacrylate de butyle/vinylimidazole 84:15:1). Dans des conditions par ailleurs identiques, on atteint à présent une adhérence de 13 kg/cm².

En utilisant le plastisol ci-dessus contenant le N-vinylimidazole conforme à l'invention pour coller deux tôles ayant reçu par électrodéposition au trempé une couche de fond du genre utilisé dans l'industrie automobile, on atteint une adhérence de 28 kg/cm².

EXEMPLE 30.-

On prépare un autre plastisol au moyen de 20 parties d'un copolymère 84:15:1 de méthacrylate de méthyle, de méthacrylate de butyle et de N-vinylimidazole, de 35 parties en poids de craie et de 45 parties en poids de dibenzyltoluène. Après 30 minutes de gélification à 180°C, sur une tôle ayant reçu une couche de fond par électrodéposition, on atteint une adhérence de 11 kg/cm².

Le même plastisol a la propriété surprenante de conduire à une résistance à l'arrachement de 14 kg et de 12 kg/cm², respectivement lorsqu'il est appliqué sur de la tôle dégraissée ou légèrement graissée.

Lorsqu'à titre de comparaison on prend un homopolymère de méthacrylate de méthyle ou un copolymère de méthacrylate de méthyle et de méthacrylate de butyle exempt de promoteur d'adhérence copolymérisé, il n'est pas possible de mesurer l'adhérence.

EXEMPLE 31.-

On prépare un plastisol au moyen de 50 parties en poids

d'un copolymère 99:1 d méthacrylat de méthyl et d N-vinylimidazole, d 30 parties en poids de craie et de 45 parties en poids de phtalate de butyle et de benzylé. Après 30 minutes de gélification à 90°C, une couche du plastisol appliquée sur du métal portant une couche de fond ne peut plus en être arrachée.

Toutefois, l'adhérence du polymère est nulle en l'absence du radical imidazole.

EXEMPLE 32.-

En opérant comme dans l'exemple 29(b), on prépare un plastisol auquel on ajoute 1% en poids de l'un des acides carboxyliques polybasiques ci-après. Il en résulte une importante amélioration de l'adhérence.

TABLEAU V.

Acide	Adhérence, en kg/cm ² après 30 minutes de gélification	
	à 120°C	à 160°C
Néant	11,5	20,0
Acide benzènetricarboxylique	20,2	28,0
Acide adipique	22,3	19,6
Acide maléique	34,2	30,7
Acide itaconique	27,8	25,3

EXEMPLE 33.-

On prépare un plastisol à l'aide des constituants suivants :

100 parties de poly(méthacrylate de méthyle) à 100%

85 parties de citrate de tributylacétyl

5 parties de dioxyde de titane

5 parties de stéarate de zinc

On applique le plastisol dans le canal annulaire périphérique de bouchons à l'aide d'une machine classique à garnir les bouchons, puis on fait fondre le dépôt pendant 1 minute à 177°C.

On essaie la qualité d'étanchéité des bouchons munis de joints ainsi obtenus en déterminant leur aptitude à tenir le vide dans l'essai décrit ci-après. On remplit un bocal d'eau bouillante jusqu'à 13 mm du bord. On applique un bouchon avec un couple de 0,40 kg x m. On laisse refroidir le bocal ainsi bouché jusqu'à la température ambiante et on le conserve ainsi pendant 1 semaine. A l'aide d'un manomètre, on mesure la dépression. Après avoir détaché le bouchon, on mesure l'épaisseur du joint comprimé.

Tous les bocaux munis d'un bouchon dont le joint est formé de la composition ci-dessus tiennent le vide de façon satisfaisante. Les épaisseurs de joints qui s'échelonnent de 0,5 à 0,9 mm sont acceptables.

5 EXEMPLE 34.-

On prépare un plastisol à l'aide des constituants suivants :

100 parties de poly(méthacrylate de méthyle) à 100%

120 parties de citrate de tributylacétyl

10 5 parties de dioxyde de titane

5 parties de stéarate de zinc

4 parties d'azobisformamide

1,5 partie de silice légère (en vente sous le nom de Cab-O-Sil)

15 On applique la composition dans un couvercle de bocal à grand col (diamètre de 83 mm) de la manière habituelle. On gélifie le joint pendant 90 secondes à 177°C.

On applique les bouchons sur des bocaux avec un couple de 0,36 kg x m et on les conserve à la température ambiante pendant 24 heures. On introduit les bocaux alors pour une durée de 20 1 semaine dans un appareil à empilement pour exercer sur chaque ensemble formé par un bouchon et un bocal un effort de 57 kg. On retire ensuite les bocaux qu'on conserve à la température ambiante pendant 24 heures, puis en chambre fraîche pendant 2 jours. Au moyen d'un manomètre, on détermine la dépression à 4°C. Sur les 25 dix bocaux, neuf tiennent une dépression de 40 mm de mercure, ce qui est acceptable.

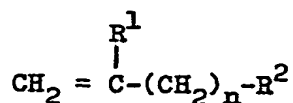
REVENDICATIONS.

- 1.- Plastisol comprenant 100 parties en poids de particules solides d'un polymère organique (a) en dispersion dans 30 à 1.000 parties en poids d'un constituant organique liquide (b) qui sert de plastifiant compatible pour le polymère organique et en forme une dispersion visqueuse ayant l'aspect d'un liquide ou d'une pâte, caractérisé en ce que le polymère organique consiste en substance en unités dérivant ,
- 5 (i) d'un ou plusieurs composés choisis parmi l'acrylate de t-butyle, le méthacrylate d'alkyle à radicaux alkyle en C_1-C_4 et le méthacrylate de cyclohexyle, ou
- 10 (ii) d'un ou plusieurs des monomères ci-dessus et d'un ou de plusieurs comonomères choisis parmi les méthacrylates d'alcools aliphatiques en C_2-C_{10} , les acrylates d'alcools aliphatiques en C_1-C_{10} , le styrène et l' α -méthylstyrène,
- 15 et le copolymère a une température de transition vitreuse de plus de $35^\circ C$ et un degré de polymérisation moyen de plus de 400, les particules du polymère dans le plastisol ayant une granulométrie de 0,1 à 500 microns.
- 20 2.- Plastisol suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la granulométrie moyenne du polymère présente avec sa température de transition vitreuse une relation telle qu'elle tombe dans le triangle XYZ du diagramme annexé.
- 25 3.- Plastisol suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le plastifiant est le phtalate de dioctyle, le phtalate de dibutyle ou le phtalate de di(2-méthoxyéthyle) et la granulométrie moyenne du polymère présente avec sa température de transition vitreuse une relation telle qu'elle tombe dans le triangle ABC, DEF ou GYH, respectivement, du diagramme annexé.
- 30 4.- Plastisol suivant la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que le polymère organique consiste en substance entièrement en unités de méthacrylate de méthyle ou pour au moins 40% en poids en unités de méthacrylate de méthyle et en substance pour le reste en unités d'un méthacrylate d'alkyle à radical alkyle en C_2-C_4 ou d'un acrylate d'alkyle à radical alkyle en C_1-C_4 .
- 35 5.- Plastisol suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il contient 0,1 à 50 parties en poids d'un promoteur d'adhérence.
- 40 6.- Plastisol suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le polymère contient aussi

jusqu'à 3% en poids, sur la base du polymère, d'unités d'un monomère acrylique et/ou méthacrylique portant un radical hydroxyle, époxyde, amino ou carboxyle libre.

- 5 7.- Plastisol suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le polymère contient aussi jusqu'à 10% en poids d'unités d'un ou plusieurs comonomères contenant un radical hétérocyclique comprenant au moins un atome d'azote dans un hétérocycle.

- 10 8.- Plastisol suivant la revendication 7, caractérisé en ce que le comonomère contenant un radical hétérocyclique est un composé vinylique hétérocyclique de formule générale:



- 15 où n représente 0 ou 1, R¹ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié de 1 à 4 atomes de carbone ou un radical phényle et R² représente un radical de formule -COOR³, -COR³ ou -R³, R³ représentant un radical hétérocyclique comprenant un ou plusieurs cycles, au moins un atome d'azote faisant partie
- 20 d'au moins un des cycles.

9.- Plastisol suivant la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce qu'il contient aussi un agent de réticulation en quantité de 0,1 à 3,0% en poids, qui réagit avec les radicaux hétérocycliques du comonomère.

- 25 10.- Produits manufacturés façonnés en matière plastique, caractérisés en ce qu'ils ont été fabriqués par façonnage et gélification d'un plastisol suivant l'une quelconque des revendications précédentes.

